Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's

[Date of extinction of right] decision of rejection]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

02-229547 (11)Publication number: (43)Date of publication of application: 12.09.1990

B01J 21/06 B01D 53/36 B01D 53/36 B01J 23/34 B01J 23/40 B01J 35/04 (51)Int.Cl.

(71)Applicant: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD (21)Application number: 01-297456

MITSUI KIICHIRO ISHII TORU (72)Inventor: 17.11.1989 (22)Date of filing:

SANO KUNIO INOUE AKIRA

(30)Priority

Priority country : JP Priority date: 25.11.1988 Priority number : 36329602

28.11.1988

36329829

(54) CARRIER FOR CATALYST OF EXHAUST GAS TREATMENT, PRODUCTION THEREOF AND CATALYST FOR EXHAUST GAS TREATMENT INCORPORATING THIS CARRIER

produced which has a crystalline structure of ZrTiO4 and is utilized as a carrier for a catalyst of PURPOSE: To obtain a carrier having thermal stability and chemical stability by constituting the exhaust gas treatment. The multi- component oxide is occupied at 10wt.% preferably ≥20wt.% in a carrier of the multi-component oxide of Ti and Zr having a crystalline structure of ZrTiO4 treated at 600-1000° C. Thereby the multi-component oxide of titanium and zirconium is CONSTITUTION: Substance incorporating titanium compd. and zirconium compd. is heatchemical stability. Both an organic compd. showing harmfulness and offensive odor and a the carrier. This carrier obtained in such a way is made excellent in thermal stability and combustible compd. such as carbon monoxide are completely oxidized thereby.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAo.ayfMDA402229547P1.... 18/08/15

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAo.ayfMDA402229547P1....

18/08/15

特周平2-229547(2)

16. 触媒箔性成分を構成する元素のうち、マン

開末項1に記載の方法。

	平2-229547
	€
	辍
:	ধ
	盐
: 	华
	噩
•	ধ
	(2)

聞ぐ

阿拉林托巴

(dl) 化盐类图料田

®Int. Cl.¹	晚別配号	庁内整理番号	色公開	平成2年(1990)9月12日
B 01 J 21/06 B 01 D 53/36	102 104 7	8516-4D 8516-4D 8516-4D		
			群次 未類次	開來項の数 28 (全11頁)

る排ガス処理用触媒

②特 頤 平1-297456

(1986) 11月11日 (1986) 11月22日(1986) 11月17日

	日本触媒化		日本触媒化	
9昭63(1988)11月25日⑤日本(JP)⑥特頭 昭63-236023	兵庫県姫路市網干区興浜字西冲992番地の1	学工業株式会社触媒研究所内	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1	学工業株式会社触媒研究所内
3E &	日		掲	
J 72	1			
88	玖			
ල(19g	#		#	
8	nl		仲	
説	铷		椒	
優先権主張	哥		雷	
6	80		盤	

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

日本触媒化学工業株式

(D)出版 人 合有する物質を 6 0 0 ° ~ 1,000℃の温度で熱処 タンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せし 8. 協積合数化物の担体中に占める割合が10 7. チタン化合動およびジルコニウム化合物を 理することにより2rt10,なる結晶構造を有するチ めることよりなる許がス処理独裁用目体の製造方 9. 個体成分の組成が110,として20~90モ ルSSおよび2r0sとして80~20モルSSである情 10. チタン化合物およびジルコニウム化合物を 11. チタン化合動およびジルコニウム化合物を 合有する勢質を600。~ 1,000での過度で熱処 理することによりZrTiO,なる結晶構造を有するチ タンおよびジルコニウムの複合酸化物を予め生成 せしめてなる物質を含有する粉体を用いて植散の 合有する物質を共沈法を用いて生成せしめてなる 質量%以上である請求項1に記数の方法 請求項7に記載の方法。 求項8に配載の方法。 卵がス処理触ば用損体、その製造方法なら びには固体を含在してなる部がス処理用制模 1. Zrf10,なる結晶構造を有するチタンおよび ・ ジルコニウムの協合做化物を含有する無機耐火性 2 協復合数化物の担体中に占める割合が10 3. 该位合数化物の固体中に占める割合か20 4. 旧体成分の組成が110,として20~90モ ルなおよびなのよして80~10モル%である線 5. 恒体が複数の質器孔を有する一体構造に成 6. 質過孔の相当度優か1.5~1.2 転および関 口序か60~90%の範囲にある請求項5に記載 むせしめられてなる請求項」に記載の固体。 質量的以上である研究項(に記数の団体。 質量外以上である結束項1に記載の損体。 数化物よりなる即ガス処理触媒用固体。 2. 特許請求の範囲 欢迎2 に配取の四体。 1、船野の名称

19. 27110、なる結晶構造を有するキタンおよびジルコーウムの複合数化物を合介する結정副火性酸化物よりなも国体に対議成分としてマンガン、段、クロム、パナジウム、モリブデン、セリウム、コズルト、ニッケル、タングステン、スズ、頃、

15. 触媒活性成分が金属または化合物として30

ことを特徴とする非ガス処理用触媒。

-0.0 1 重量なであり、また阻体成分が設化物として 1 0 ~ 39.39 監査 % である胡求項 1 4 に記載

位、合金、白金、パラジウム、ロジウム、ルチニウムなどがイリジウムよりなる群から選ばれた少な 月くとも一種の金属またほ化合物を固体したことを特徴とする野ガス処理用は媒の存在下に、卵ガスを処理することよりなる野ガスの処理方法。 10.1 重量%であり、また国体成分が酸化物として10~99.99重量%である野沢児19に記載

~0.0 1 重量%であり、また個体成分が製化物として10~ 99.99重量%である排水項19に記載の方法。 の方法。 2.1. 触ば活性成分を構成する元素のうち、マンガン、験、クロム、パナジウム、モリアデン、セ

カン、現、クロム、パナジウム、モリブデン、もりウム、コパルト、ニッケル、タングスナン、近くスまよび回よりなる群から過ばれた少な(とも1種の元解の使用離が化合物として0~3の質離%であり、かつ舎、10分、10分と、カンウム、ログなくとも1種の元解の使用離が色質として0~1の質響%(ただし、四者の合計は30~0、01種類%である)である結束項20に記数の

2. 団体が遺骸の質過孔を有する一体構造に成別せしかられてなる疑状項19に記載の方符。2. 質選孔の相当資保が1.5~1.2 mおよび回口申か60~90%の範囲にある疑状項22に記

数の方法。 24. 野ガスの処理は150~800℃の過度および1,000~200,000 bi-1の空間達度で行なわれる種次項19に記載の方法。

25. 却ガスが被囚化性の宣告有ガスである請求 項24に記載の方法。 2. 砂ガスが製造元柱的資金有ガスである部状以2.4に記載の方法。 以2.4に記載の方法。 2.1. 被組元柱的質が整業数化的である部状以26 に記載の方法。 28. 競条機化物1谷豊当り0.5~3谷豊都のアンモニアの存在下に処理が行なわれる構成項27

3、免項の詳細な説明 <廃業上の利用分野>

に記取の方法。

・ 無米上がれたがまった。 本発明は貯ガス処理地は用退体、その製造方法

質週孔を有する一体構造に成形することよりなる

るチタンおよびジルコニウムの複合数化物を合有

これらの諸目的は、2r110.なる結晶構造を有す

する無数耐火性酸化物よりなる肺ガス処理触媒用

位体により達成される。

Ì

猜開平2-22:1547 (3)

ならびに協固体を含有してなる群がス処理用触媒 热安定性および化学安定性を有する非ガス処理機 採用団体、その製造方法ならびに該回体を合有し てなる打容もしくは感真を呈する有限化合物およ び一般化炭素などの可燃性化合物を含有する群が スを完全盤化し、漿ガス中よりこれらの有害物質 を除去浄化する触媒、あるいは内燃吸関からの辞 ガスの浄化用駄蝶、ボイラ、ガスターピン、加热 伊及び各種工業プロセスから発生する俳がスに合 **行される意素酸化物 (以下NO1とすることもある)** にアンモニアを加えて、接触的に反応させること に関する。 さらに、詳しく近くもと、本発明は、 により除去する独様に関する。

熱炉等から発生する肥臭酢がスまたは石油化学プ ラントから発生する有機系プラント俳ガスが環境 街生上問題となっており、公客防止の奴点からこ る有機溶剤系質がス、ゴミ焼塩炉、スクラップ予 近年印刷、陸철、田暦加工等の工場から発生す れら辞が又の事代が別強とされている。

<抗米の設法>

よる吸者法、触媒接触酸化法等が行なわれている。 このうち触媒接触数化弦においては損体として活 例えば上記直接燃焼法は高温を吸し燃料敷が高 従来、これら即ガスの冷化方法としては例えば 有機溶剤系排ガスの場合、直接燃焼法、密性段に を引き起こす恐れがある。また、吸着法は吸者剤 解を比較的低温で行なう方法で燃料費が安く、窒 なることに加えて窒素酸化物群生物の二次公審 の再生、交換等の煩囂な毀作が伴う上にランニン グコストの点で高温度群ガスには不適である。一 方、触媒接触做化法は触媒上で有器成分の燃焼分 また、好ガス中の可燃性物質を燃焼させることに 性アルミナやコージェライトが用いられている。 素質化物副生等の問題が起きにくい特徴がある。 よる松焼熱の回収も期待できる。

ライトの国体には語句数化物により強度低下を起 こしやすい欠点があった。さらに哲性アルミナは 熱安定性に欠ける問題があり、コージェライトは しかしながら、従来の活性アルミナやコージェ 比敦面積が小さいため損体変面に別様をコートす

> る必要があった。また、酸性物質に対する耐久性 を上げる目的でチタニア系複合酸化物但体を用い ているものもあるが、不可逆的熱収縮等の耐熱性 の点から充分なものではなかった。

るが、接触還元佐が即がス処理量が大きく、かつ、 大別して吸毒性、吸収法及び保触過元法などがあ 英水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利 また、即ガス中の窒素酸化物除去法としては、

を含む即ガスでも窒素酸化物を選択的に除去でき、 接触遠元法には遠元剤としてメタン、LPG等 の反化木幣、水脂あるいは一般化炭素を用いる非 選択的國元法と還元解としてアンモニアを用いる 33.以的週元法とかある。後者の場合高端度の散案 また使用する選元剤も少量ですむため経済的でも あり、極めて有利な国業酸化物除去法となってい 現在、最も多く工業的に使用されている触媒は 位化チタンを回体としており、例えば、パナジゥ ム、タングステン、モリブデン、飲などをチタン

と組合わせた酸化物、あるいは一部硫酸塩からな る触媒は俳ガス中に共存す,630x 、敬君、炭敏ガ ス、木奈気などによって匈殊酸化砂湖元治性に影 **写を受けないばかりか、活性アルミナを基材とす** る独様に比べ語数もよく、耐酸性にも優れている ためアンモニアを選元前とする選択的接触還元法 において、用いられる触媒のなかで主流となって

る故様は耐熱性が弱く、本発明者らが検討したと ころによれば300~400℃の温度範囲で長時 間使用すると、固体の比較面積が減少し、担体成 欠点を有している。これらの俳ガスを対象とする 国常数化物用触媒の性能としては、従来の触媒以 しかしながら、上述した酸化チタンを担体とす 分の結晶化が起る。このため触媒衛性が低下する 上の耐熱性を具備することが必要である。

6000の高温であり、また過余のボイラーでも 一方、ガスターピン、製鋼用平炉およびガラス 沿解原等からの歯索酸化物会有能がえは500~ 条件によっては400で以上の英語の群がスのも

<発明が解決しようとする課題>

してなる排ガス処理用触媒を提供することにある。 したがって、本発明の目的は、新規な即がス処 理触媒用担体、その製造方法および協担体を含有 本発明の他の目的は、卵ガス処理勉採用性体に 必要な性質である熱安定性および化学安定性を有 する旧体、その製造方法ならびに铬損体を含有し

二ウム化合物を合有する物質を600°~1.000 ての温度で熱処理することによりZrTiO.なる結晶 構造を有するチタンおよびジルコニウムの値合数

これらの諸目的は、チタン化合物およびジルコ

化物を生成せしめることよりなる即がス処理触媒

来品に比して中広い道度域で使用できるとともに、 てなる有害もしくは恩異を呈する有限化合物およ スを完全数化し、俳ガス中よりこれらの有害物質 耐熱性が高く、窒素酸化物除去においてこれら従 長期間にわたり強度的、化学的安定性を有する阻 げ一般化炭素などの可燃性化合物を合有する即が 本発明のさらに他の目的は、上記の点に指み、 を除去浄化する触媒を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

グステン、類、スズ、観、金、白金、パラジウム、 リブデン、セリウム、コベルト、ニッケル、ケン ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる るチタンおよびジルコニウムの値合敬化物を合有 ナる無風耐火性数化物よりなる低体に触媒潜性成 分としてマンガン、飲、クロム、パナジウム、キ 群から過ばれた少なくとも一種の金属または代合 これらの諸目的は、Zrf10.なる結晶構造を分す **的を団持したことを特徴とする卯ガス処理用触媒** 用担体の製造方法によっても達成される。 によっても逆成される。 本発明の別の目的は前記担体の製造方法も提供 体および触媒を提供することにある。

数化物を形成することによりその特異な物性が発 現するものと認めることのできるものである。こ の首合数化物は低温での焼成ではメ線回折による 分析の結果、非晶質もしくはほぼ非晶質に近い改 チタンおよびジルコニウムがいわゆる二元系数合 数化ジルコニウムを単に混合したものではなく、 循構造を有している。 これらの諸目的は、2r110.なる結晶構造を有す るチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有 する無機耐火性酸化物よりなる損体に、触媒成分 としてマンガン、鉄、クロム、 パナジウム、モリ ブヂン、セリウム、コパルト、ニッケル、タング ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる ステン、頃、スズ、檍、金、白金、パラジウム、

化合物の混合物を600~1.000 で、好ましくは り2r110.なる結晶構造を有するチタンおよびジル 一方、我々はチタン化合物およびジルコニウム 660~900七の過度範囲で自然することによ コニウムの複合酸化物を生成させることができ、 の存在下に、俳ガスを処理することよりなる俳ガ 群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合 物を旧符したことを特徴とする群ガス処理用触媒 本発明にかかる退体の特徴は、2r110.なる結晶

ウム化合物老合有する物質を 600~ 1,000℃、好 このfrfio,なる枯晶隙造を有するチタンおよび ジルコニウムの復合数化物を含有してなる損体の 製造方法としては、チタン化合物およびジルコニ ましくは660~9007の温度で熱処国するこ ことを知見した。

これが辞ガス処理用担体の成分として優れている

構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合数

スの処理方法によっても違成される。

一般に、チタンおよびジルコニウムからなる二 元系值合数化物は例えば田邸洛三、灿蝶、斯17 卷、加3、72頁(1975年)によっても周知 のように、固体数として知られ、構成するおのお

化物を合有することである。

とにより前記道合数化物を生成せしめてなる方法

の単独の数化物には見られない類番な数性を示す。

すなわち、前記ಡ合数化物は酸化チタンおよび

- 586-

特間平2-229547(6)

職または化合物として30~0.01周動名、44に

甘愁強度か600で未満では充分に2r110.の枯 ると数化物の比較面積が着しく低下し、損体成型 晶構造を持たせられない。また、 1,000でを越え 性および国体強度の低下を招く。

とにより、全体的に均一な固体とすることができ、 さらに上記チタン化合物およびジルコニウム化 もできるが、共式法を用いて生成させることが好 ジルコニウムとの化合物は予め緊密な化合物を形 合物を合有する物質は混合体、合践法等を用いて ましい。これは共沈佐により生成させたチタンと 成しているためである。これを上記熱処理するこ この団体性質の投所を充分に引き出すことが出来

なお、Srlio.なる物質はX級回所により回定す ることができる。 (Nc Clune, H. P. etc.,

" 1982 Powder Diffraction File, Inorganic International Conter for Diffraction Data, bases, Alphabetical Index , JCP05

Ponnsylvania. 1982修照).

本発明の排がス処理陸堞用徂徠においては、但 びジルコニウムの複合数化物の固体中に占める部 体性能上ZrTiO,なる結晶構造を有するチタンおよ **合が10 難職%以上であることが呼ましく、2 D** 朝田名以上であることがさらに好ましい。 そして、この個体成分の組成としては1101とし モル%の範囲にあることが、耐久性および固体成 て20~90モル%およびZr01として80~10 型性、強度を優れたものとする上で好ましい結果 を与える。 さらに、110gとして30~80モル% および2ro1として10~20モル%の処国にある ことがより好ましい枯果を与える。 また、2r110,なる結晶構造を育するチタンおよ **ぴジルコニウムの複合数化物とランタン、ネオジ** ム等の母土銀元素の酸化物、チタニア、ジルコニ アやとを併用して徂体とすることもできる。 本発明の遺体および独様は、前配のとおり特定 された超成からなるものが好ましく、形状として 破砕型、ハニカム等の一体構造体等値々のものを はムフット、 野状、 コング状、 サドラ樹、 花存、

の特徴である耐熱性の高さが触媒耐久性に好影響 老与太名。

葉用することができる。また、前記のとおり特定

された組成からなるものをαーアルミナ、ムライ

ト等の成型体に包持したものも採用できる。

個々の形状のなかでも、2r110.なる結晶構造を **育するチタンおよびジルコニウムの複合数化物を** 合有してなる団体の熱による結晶は治疫化、熱収 **宿が少ないことより、特にハニカム構造担体とし** た場合に利点が多い群がス処理用機構に適した値 体が得られることを見いだした。 すなわち、ハニ

直径が1.5~1.2 m、特に2~8mおよび照口率 か60~30%、毎に60~80%の范围にある このハニカム構造団体の形状は、質温孔の相当 ことが好ましい。相当直径が1.5 m未満である場 分が合有される場合には目結まりを生じやすくな は小さくなり目詰まりの可能性も低くなるものの る。相当直径が12mを購える場合には圧力損失

カム構造団体において重要となる熱による寸法変

化が小さく、耐熱性が向上するとともに熱街壁に

付する耐久性も高くなるためである。これはスタ ートアップ時の包含な好道や昇降道の道り返し、

合には圧力損失が大きく、特に即ガス中にグスト

股何学的表面相が低下し、独成とした場合に高い **活性が得られない。関口率が90%を越える場合** という利点があるが、阻体の機械的強度が低下す には圧力損失が小さくなり、担体を軽量化できる

高温での連続反応にも耐えられることを意味する。

また、この担体は即がス中に合まれることの多い 经实数化的等の数性的宣译に対する化学的安定性 か落く、かつBET社交団扱も氏いため倒れた群 ガス処理触媒用ハニカム保護担体となる。特に登 素数化物除去用物質においてはBBT比数面積に 触媒活性が大きく影響されるので、本発明の徂徠

るために好ましくない。 閉口事が60%未満の場 合には微域的効度は充分であるが、圧力損失が大 きくなるため背圧を重視する非ガス処理において は不適当である。従って、上記の好ましい形状条 件を具備したハニカム構造担体は充分な撥似的強

度かつ充分な幾何学的表面債を有しているため、

して耐久性に優れ、低圧力損失であり、かつ、排 11体成分の前記熱安定性および化学安定性も寄与 がス中にダスト分が含有されている場合にも目指 まりを生じることなく長期にわたって高性能を様 きすることかできる。

欧、クロム、パナジウム、モリブデン、セリウム

触媒活性成分を排成する元素の内、マンガン、

20~0.01四部%であることが過ぎためる。

コパルト、ニッケル、タングステン、聞、スズお よびほよりなるほから遊ばれた少なくとも1舗の 元素の使用費は、化合物(例えば酸化物)として 0~3の延載光、歩まつへは0~2の規模光さめ ムおよびイリジウムよりなる群から過ばれた少な

へとも 1 種の元祭の使用数は金属として 0 ~ 1 0 何難欠、好まつくは0~5 紅斑欠ためる(億つ)

り、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウ

また、本発明の貯ガス処理触媒用ハニカム構造 合物およびジルコニウム化合物を合有する物質を 600~1000で、特に660~900での過度で 晶構造を形成する際に体板変化を超こすため、成 型前に予め熱処理する事によってそれによる成型 但体を製造する好ましい方法としては、チタン化 るチタンおよびジルコニウムの複合段化物を予め この粉体を用いてハニカム精造担体を成型するこ とが好ましい。これは協合政化物がZrTiO.なる格 本発明で使用する触媒における各成分の比率は 固体成分が設化物として10~ 99.99類目化、特 に80~ 39.99質量%であり、触媒指性成分が金 熱処理することにより2rtlo.なる結晶構造を有す 生成せしめてなる物質を含有する粉体を顕散し、 4の割れや収箔を起こりにくくするためである。

なお、団体成分と触媒活性成分との合計量は 100

西春の合計書は30~0.01度最光である。)。

では非ガス処理活性が不充分であり、また、粒は

活性成分が、上記範囲を越える量では原料コスト

が高くなり祖応した効果が期待できない。一方、

国体成分を上記範囲以内にすることにより触媒成 型性が向上してハニカム形状の成型が容易になる

無量なである。 触媒胎性成分が上記節囲余数の音

かでき、またジルコニウム間としてはオキシ恒化 ウムなどの無因性ジルコニウム化合物および移位 グルコニウム、母数グルコニウム、硫酸ジルコニ ジルコニウムなどの有個性ジルコニウム化合物の

もして、好ましい頃製造としては、以下の方法 なかから選ぶことができる。

しか、この代码を洗涤、乾燥後600~ 1,000 た、序ましくは660~900℃で首配もしめ (1) 四塩化チタンをオキシ塩化ジルコニクムと共 に出合し、アンモニアを恐怕して抗路を生成せ が挙げられる。

② 因為化チタンに路線ジルコニルを指揮し、税 加水分解反応せしめて抗路を生成させ、これを 祝奇、乾粒袋600~ 1.000で、好ましくは る方法.

て怒分解せしめ、ついで600~ 1,000℃、好 女しくは660~900たで智慧もしめる方法。 以上の好ましい方法のうちでもとくに(1)の方法 ② チケン観に突起ジャロッケや格官し、旨をつ 660~900℃で加熱せしめる方法。

とともに、触ばの長期安定性を増し、さらに活性 にも良い影響を与える。

の粉体を成型、乾燥、焼成して予め触媒阻体とし、 が挙げられるが、参にこれらの類製技に限定され の活性成分を含む水溶液に上記恒体成分の粉体を るものではないことはもちろんである。担体成分 会漫法によりこれに触媒西性成分の金属塩俗液を 触媒活性成分として挙げた遠移金属、貴金属など 加えてよく混合し、これを直接成型した後、焼成 本発明の独議の調製法を述べると、以下の方法 狙持、焼成して触ばとすることができる。また、 して独鍱とすることもできる。

以下にさらに詳しく、本発明の祖体および触媒 の製造方法について説明する。

国製するには、まずチタン取として塩化チタン類、 物および確悩チタン、テトラインプロピルチタネ 本発明の2r110,なる結晶構造を有するチタンお よびジルコニウムの複合数化物を含有する担体を 保設チタン、チタン酸類などの無機性チタン化合 **ートなどの有機性チタン化合物などから選ぶこと** - 298-

(ٍ.

中へ呪件下、中和Mとしてアンモニア水を道下し、 **動になるようにとり、個性の水溶液状態でチタン** 8/1の磁気として10~100℃に戻り。その 1~10時間乾燥し、600~1,000で、好まし 異語される。すなわち、上記チタン遊およびジル およびジルコニウムを設化物限算して1~100 10分間ないし3時間加5~10にて、チタンお る、記覧し、よく飛遊したのち80~140℃か くは660~900℃で0.5~10時回台歌する が好ましく、この方佐は具体的には以下のごとく コニウム辺の化合物を110,と2r0,のモル比が所定 よびジルコニウムよりなる共社化合物を生成せし

打するチタンおよびジルコニウムの複合数化物を 含有する国体(以下110g-2r0gとする。)を用い 一例を示せば、1101-2101的体を収置助剤と共に 回え、過費の水を搭加しつり組合、磁線し、押し 田つ成型路が算状、ムワット状、頂状、ヘッケム 上記の方法で閲覧されたZrT10,なる結晶構造を て、以下に示す方法により完成勉強が得られる。

800で、好ましくは350~600でで、1~ 1 0 時間好ましくは 2 ~ 6 時間空気強調下で焼成 成型物を50~120℃で乾燥後、300~ して勉賞を得ることができる。 触媒語性成分の出発原料としては、酸化物、水 例えばアンモニウム塩、落散塩、硝酸塩、硫酸塩 数元勢、能磁器行動、佐磁器向などが移げられ、 またはハロゲン化物などから適宜道ばれる。 110s-2r0sにマンガン、数、ニッケル、クロム、 パナジウム、モリブデン、コパルト、タングステ **ウム、ロジウム、ルテニウムおよび/またはイリ** 後、乾燥、焼皮することにより触媒とすることが ン、セリウム、観、スズ、類、金、白金、パラジ ジウムを総加して触媒化する場合、上紀金属塩の 水溶剤を110m~2r0r成型体に含換させて担持した 736. また、110a-2ros粉体に上配合腐塩の水溶液を 成型助剤と共に加え、遺験成型する方法も採用で 8 8.

また、110。- 2r0。粉体に上記金属型の水溶液を イト等の成盤体に設護国持して触媒とする方法も 合後、乾燥、焼成することにより予め触媒粉体と し、これをスラリー化して、ローアルミナ、ムラ

還元性物質を主たる被処理成分とする非ガス等の 本発明による触媒は、整弦、斑暗加工等の工場 から発生する有機溶剤系師ガス、ゴミ焼却却、ス クラップ予禁炉等から発生する脳具能ガス、石油 化学ブラントから発生する有國系ブラント群ガス 等のように、灰化水素、田町数化物等の被数化性 物質を主たる缺処理成分とする群ガスや、ポイラ 一群ガス等のように窒素酸化物 (主にNO) 等の被 処理に用いられる.

処理過度は150~800℃、呼ばしくは 200 ~100℃であり、空間過度は 1,000~200,000 hr-1、好ましくは 3,000~100,000 br-1である。 用力は参に風危されないが0.01~10㎏/㎝ の範囲が許ましい。

また、本発明の触媒が使用される処理の対象と

これらのガスは、過称のボイゥー群が入の範囲に 10~3,000ppm、撥裝1~20分類%、収扱が 又1~15谷庸名、大概以6~50谷職名、兵局 入るものであるが、とくにその組成範囲を限定す る必要はないものである。本発明の触媒はたとえ ば、50xを含まない合質素酸化物肪ガスおよびハ ロゲン化合物を含む合容累散化物群ガスなどの時 なる被遇元性物質含有俳ガスの組成としては、特 0~308/Nm。および国教設化物 (主にKO) 50~1,000ppmの程度に含有するものである。 に照定されるものではないが、過犬ば通常 S0x ガスをも処理することができるからである。

包紫酸化物のうちの大部分NOであるので、NO:NFs のモル比1:1の近辺が存に好ましい。過剰のH1。 また、処理条件としては許ガスの種類、性状に よって異なるが、まず、アンモニア (Mi)の添加 単は、観察数化物1 容器部に対して0.5~3 谷間 部が呼ましい。例えばポイラーの俳ガス超級では は未反応分として即出されないよう留意しなけれ ばならないからである。さらに未反応HII、を扱力

下として使用することが好ましい。次に、反応温 度は150~800で、特に200~700でが 好ましく、空間速度は 1,000~100,000 hr-'、特 に 3,000~ 30,000 br・'の葡萄が好過である。圧 抑える必要ある場合は、 HB3/NOのモル比を1以 カは特に限定はないが0.01~10km/cm,の配 国が好ましい。

<雑語定>

以下に実施例及び比較例を用いて本晃明を更に 詳値に説明するが、本発明はこれら実結例のみに 限定されるものではない。

チタンおよびジルコニウムの二元系数合数化物 (12とする) を以下に述べる方法で頃数した。チ タン辺として以下の組成を有する硫酸チタニルの 低盤水冶液を用いた。

(2r001,・80,0) 27.7 14を投解させ、上記組 対に水500まにオキツ塩化ジルコニウム 2508/1 11008/1 11050, (110,投資) 全H,50,

7:3(モル比)であり、BET牧面植は30mº/ しよく呪作しながらアンモニア水を谷々に位下し、 8であった。この粉体のX韓國折にはZrT10.なる 特間平2-229547(B) 成のほ数チタニルの協設水溶液648に然而しつ つよく混合した。これを温度約30℃に維持しつ さらにそのまま放置して!5時間静置した。次い で、ろ過、水統領200℃で10時間乾燥した鉄 120℃で3時間空気雰囲気下で焼成した。 ほら れた粉体 (12-1とする)の組成は1:0::2r0:pllが7になるまで加え、共伐ゲルを生成させた。 結晶傾迫を示すピークが見られた。

かくして得られた成型体を塩化パラジウム水浴 400℃で3特間税成し、Pdを0.8 質型劣合なす 後に合設し、ついで120℃で6時間収益し、

る触媒を得た。

国気下で焼成した。碌られた粒体(12~2とする) チタン鍵として四幅化チタン水溶板、ジルコニ **ゥム遊として母数ジルコニルを用いる以外は実施** 頒1の方法に毎じて共社させ、伊通、水洗銭 200 でで10時間的数した後680でで5時間空気料 BBT比较価値は40m。 /8であった、この私 の組成は1:0::210:-5:5 (モル比)であり、 体のX板回所には2r110.なる枯品構造を示すピー クが見られた.

ンガン競体3~ならに関約1008倍人に混合し、 水1.5 & と回記の12-2 始体1.7 kg、二数化マ ューダーでよく扱り合わせた。これを孔路(賢道 カム領道に押出成型して120℃で6時間乾燥し 氏の無型質楽)1章が配口掛11%の箱子供ぐ1

かくして得られた触媒成型体の超成はNnO。(15 **戦闘な) – (12 – 2) (85 位数な) にもった。** た後、450℃での時間は成した。

大40gに沿路させた密位ジルコニル (2ro(HOs):・ ン破算会体験15個因名)124位に答えて、イ **ーダー内で加熱しながらよく混合させた後、乾燥** 28.0 〕 1 1 14を水蛭化チタンケーキ (値化チタ (モル比)であり、BBT比較面積は15m゚ / 8 であった、この悠年のX協園所にはZrf10.なる し、110とで3時間抗成した。母られた粉体 (11-3とする)の組成は110::2r0=85:15 枯品構造を示すピークがみられた。

に替じて54を61四回34会在し、凡孫(四過九の 指当直径)2.6gで閉口率7.3%の格子供ハニカ この12~3般体と塩化白金数を用いて奥路例1 ム構造規模を得た。

元农贸 1

比)であり、BET比較固備は110m゚ / g で あった。この粉体のX類回折にはZr110.なる結晶 構造を示すピークは見られなかった。さらにこの お存の税成か500℃で5時間である以外は実 効体を用いて実施例 1 にほじてbdを 0. B 血量%合 格安! にほじて協成が110s:2r0s-7:3 (モル

再間平2-229547 (10)

BET比較回復が120m。/8である箔柱フ ルるナ蛇体を用いて実施殴1に結じてbdを0.8 缸 間%会有し、実施例1の勉強と同一形状の触媒を

发结的 4

強した。この反応性を真気がで250でに信然し、 明定し、她ば效反反化率(耐久铁效度/加易效度) の初別と 8,000hr耐久後の完全数化率を閲定した。 に切り出し、50m丸のステンレス製反応替に充 F記組成の合成ガスを空間速度20,000hr・1で触媒 実指例1~3および比較例1、2の各粒はにつ 各種属を指子状節四が40個角、吸さが500回 また、触媒の軸方向の圧爆強度も初期と耐久後を 届に導入し、一般化炭素 (co) と炭化水素 (8c) き、次のような方法で触ば指性は現を行なった。 を求めた。ほられた結果を数1に示す。

な言な 谷田名 1.5 谷豐名 15 公職公 • • e d d 2 1,000 2 200 合成ガス組成 イロパワン 8 . . ŝ 5 ខ

である粉体(12-4とする)を得た。この粉体の X 袋団所には2r110,なる結晶構造を示すピークが (モル比)であり、BET牧団猫が40m゚/8 実施氏1に替じて組成が110::2:0:-8:2

T 2

L 70

1. 0

0 1

0 1

111 (1 / 13 × 10 00 8

0

0

0 0 1

0 0 1

#3 1 E 0 0 0 8

001

001

001

001

001

ľű

ı

一方、モノエタノールフミンひつとを水つとと **混合し、これにパラタングステン数アンモニウム** 1.59站を加え路解させ、ついでメタバナジン数 アンモニウム 0.125kgを指解させ均一な溶液を得 た。さらにこの海液を、上記12-1粉体18㎏と 既初100mの混合物に加えニーダーで適量の水 を添加しつつよく過ぎ合わせた。これを孔径(質 御氏の在が間隔) 4 書い配口母か 1 0 %の右子状 トーカム保護に存出収扱して 120 でで6 時間的 集した後、450℃で6時間焼成した。

0

0

0 0 1

0 0 1

001

#3 + B 0 0 0 B

¥

0 0 1

0 0 1

001

001

001

n

(米) 字小数全套00

等られた勧減の超板は極化物としての原動比が (12-4) : V:03: HO3 - 925: 0.5: 7 75

初期強度)を求めた。ほられた結果を残るに示す。 の反応管を電気炉で420℃に加熱し、下記組成 例6に即じ触媒を掲載した。 得られた触媒のBB 実施的5~6および比較例3~4の各種媒につ き、次のような方法で随ば倍性は観を行なった。 各組織を指子状断面が25m角、最さが500m に切り出し、ステンレス数反応者に充領した。こ の合成ガスを空間造成 8,000br-'で触媒語に導入 し、初期と4000kr耐久後の窒素酸化物除去年を週 定した。また、粒煤の輪方向の圧填強度も初期と 耐久铁を湖底し、触ば強度変化率 (耐久砂염度/ T比校団投は60m。/6こめった。 合成ガス組成 发路伊7 (72-2): 40,-95:5の組成の触媒を得た。 12、さらに路形800m 加えて組合し、 ィーダー でよく嬉り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当 直径)3 mで閉口率12%の指子供ハニカム構造 かくして母られた成型体をタングステン数水油 400℃で6時間免疫し、役化物として仮配比で **栢倒らに母じて組成が110;:2r0;ー8:2(モル** 比)であり、BET比較面像は140mm /8で 水8.5とと実指例2で得られた12ー2粉体20 粉体の焼成が500℃で5時間である以外は変 ある粉体をほた。この粉体のX線固折にはZrTio. 後に合遂し、しいで120℃で6時間的艦し、 に押出成型して120℃で6時間的燥した後、

450℃で6時間発成した。

10公司公 10位数分1 15份與% Ð 10 00 2 0 0 ppm 2 0 0 ppm 50. : 0 . . 2 E 市阪のアナターゼ型110gの粉末を用いて、実舗 なる結晶構造を示すピークは見られなかった。次 にこの粉体を用いて実施例 | に母じて実籍例5の

陆城と国一形状の独媒を得た。

国党第一方法、450℃の時間投投した。 2000年を発展した。400℃のカールのイン・トに日本をも投展はし、450℃の 4 時間統成して、P1を0.2×1%合力する触媒を将 でよく絞り合わせた。これを直径5四、長さ6四 6氏抗我人フットに彫出仮型した120℃で644 0 0 ×

| 出口の資素数化物構度 | なお、奴託婦代的家世子(26) -

人口の資素依化物濃度、

Nox 除去华(%) 陆城站贷股化年

4000日1億人初期

17 M 40000r 8k

쁔 実施例5 ** 実施奶 6

9

8

<u>.</u>

9

9

. 0

6

凯

比位例3 製

よく混合後120℃で3時間依燥し、450℃で 4 母国统成七、P1を1.5 m1%合在する影体を得た。 このPi合有特体に水を加え、ボールるルを用いて スラリーとした。これに市図の直径5mの草状ム ライト製団体を設造し、数国に0.1mの触媒層を 存しスプット勉強を得た。 英語字 9

広温度 2 5 0 でで空間速度 30,000 hr⁻¹で導入した。 一般化炭素と炭化水素の初間とB.000hr 耐久後の 克禕し、下記组成のフタル粒ブラント許ガスを反 内径25mのステンレス製反応管に周長100m 実権例目および 9 で得られた触媒をそれぞれ、

-		
u	,	
	-	
4		Į.
•		1
		ì
-	5	
比较的4		
<u></u>	製	

g G

水B.5 & と実籍例1で得られた12~1 粉体2 O 28、さらに複数4008位えた組合し、 1-ダー -302-

実協的 6

FES & S FF CE

F CS CH I SF CE

新始8 時前実

郑秋 S 阳 韶 実

默班 1 時前来

11

Ħ

完全位化事を満定した。 特果を表3に示す。

元 公 本 3

フタル酸ブラント俳ガス組成

実施貿易において12-1の円柱伏くレットの代

わりにアルミナ担体を使用した以外は同様にして

91を国侍した比較触牒を得た。

面積の低下による語性の低下が起こり、遠続使用

することができなかった。

1 5 % 2 %

0. H. 0

この比較融媒を用いて実施例10と同様にして 触媒の活性は根を行なったところ、惊触媒は比較

n

	50万	全位(%)	11C完全融 (%)	事 29 (%
	M O	8000Hr 🕸	. RH CR	800011 CB
英雄的 观	6 6	6 6 ·	6 6	6 6
发给好 4	6 6	6 6	6 6	6 6

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

ØInt. Cl. 第1頁の税き

庁内整理番号 織別配争

8017-4C 8017-4C 6939-4C B 01 J 23/34 23/40 35/04

優先権主張

砂条 明 者

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化 〇四四(1988)11月28日〇〇日本(JP)〇〇、本本(1988)11月28日〇日本(JP)〇〇位野 邦夫 兵庫県佐路市網干区興長字西神9 **字工**葉株式会社触媒研究所内

兵庫県姫路市網干区興浜字西や992番地の1 日本触媒化 学工業株式会社触媒研究所内

雷

4

#

枊

(10) (10) (11)